

**Copper metallization for transistor connections and interconnections involves electrolytic deposition of diffusion barriers and layers of copper and copper alloys**

**Patent number:** FR2816758

**Publication date:** 2002-05-17

**Inventor:** GIRARDIE LIONEL

**Applicant:** GIRARDIE LIONEL (FR)

**Classification:**

- **international:** H01L23/52

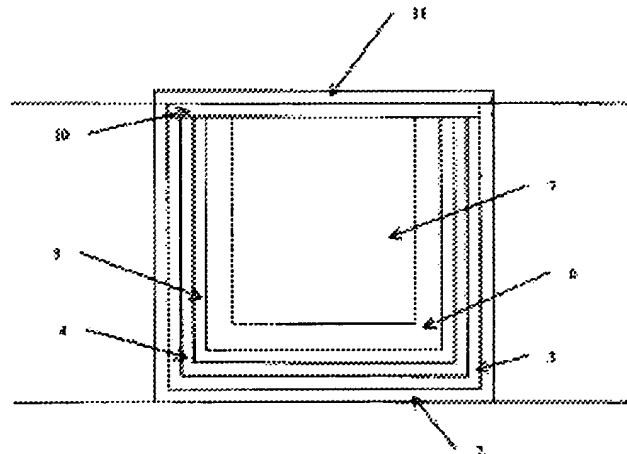
- **european:** H01L21/288; H01L21/288E; H01L21/768C2;  
H01L21/768C3; H01L23/532M1C2; H01L23/532M1C4

**Application number:** FR20000014629 20001114

**Priority number(s):** FR20000014629 20001114

**Abstract of FR2816758**

Copper metallization involves electrolytic deposition of copper (Cu) diffusion barrier and copper (Cu) and Cu alloy layers, cleaning, depositing further copper layers and a protection layer, abrasion and planarization, depositing a Cu alloy layer, etching and depositing a further diffusion barrier. Copper metallization involves: (a) etching a single or double damascene structure on a substrate surface, cleaning the walls of the structure, depositing a Cu diffusion barrier layer (2) of a metallic material (M) that is insoluble in Cu or an alloy of M and metals M1 and/or M2 that are at least partially soluble in M and Cu by an autocatalytic electrochemical process, and cleaning; (b) electrochemically depositing a Cu layer (3) of thickness less than 200 nm on (2), then annealing at 200-800 degrees C in H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> or Ar for 1-240 minutes and cleaning; (c) electrochemically depositing a Cu and M3 alloy layer of thickness below 100 nm on layer (3) followed by annealing; (d) electrochemically depositing a Cu layer (5) of thickness less than 200 nm on layer (4), followed by annealing and cleaning; (e) electrochemically depositing a copper layer (6) of thickness 300 nm employing two different current phases, the first phase taking place in a low conductivity electrolytic bath at a current density of 0.5-5 mA/square cm between the cathode or substrate and a CuP anode for 5-20 seconds creating an equilibrium potential, and the second phase involving modification of the electrochemical equilibrium by applying a reverse periodic current for plating Cu according to Tafel kinetics at a current density of 20-50% of the Tafel current limit which



THIS PAGE BLANK (USPTO)

modifies the potential, annealing at 15-105 degrees C for 30-180 seconds, and cleaning surface (6); (f) electrochemically depositing a Cu layer (7) on layer (6) by employing first and second current phases that are the same as those in stage (e), followed by annealing at 250-600 degrees C in H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> or Ar for 1-240 minutes; (g) electrochemically depositing a protection layer (8) of thickness below 5 nm on layers (6) and (7), followed by annealing at 15-100 degrees C for 30-180 seconds; (h) abrasion and planarization of the top of the electrochemically deposited layers (6) and (7) and protection layer (8) by chemical mechanical polishing at an increased selectivity with respect to layer (2) by using a chemical solution dispersed on an appropriate fabric and not containing a hydrosol phase; (i) electrochemically depositing a Cu and M<sub>3</sub> alloy layer (9) of thickness below 200 nm on layers (6) and (7), followed by annealing; (j) partial electrolytic etching of layer (9) at an increased selectivity with respect to layer (2), to a thickness of 100 nm, to form a new layer (10), followed by annealing at 200-500 degrees C in H<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> or Ar or O<sub>2</sub> or in vacuum for 1-240 minutes; (k) dry or wet etching of layer (2) on the horizontal plane at an increased selectivity with respect to layer (10), followed by cleaning and preparing the surface of layer (10); and (l) electrochemically depositing a copper diffusion barrier layer (11) of thickness below 10 nm and comprising a metal M<sub>4</sub> that is insoluble in Cu, or a binary or ternary alloy of M<sub>4</sub> and metals M<sub>1</sub> and/or M<sub>2</sub>, followed by annealing at 200-800 degrees C in H<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> or Ar or O<sub>2</sub> or in vacuum, for 1-240 minutes, followed by cleaning layer (11).

---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

(11) N° de publication : 2 816 758  
 (à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 00 14629

(51) Int Cl<sup>7</sup> : H 01 L 23/52

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 14.11.00.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 17.05.02 Bulletin 02/20.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : GIRARDIE LIONEL — FR.

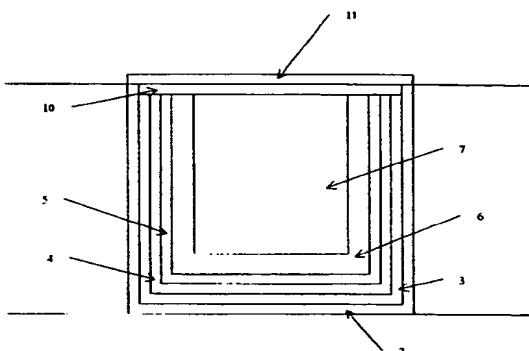
(72) Inventeur(s) : GIRARDIE LIONEL.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

## (54) TECHNIQUE DE METALLISATION PAR LE CUIVRE POUR LES CONNEXIONS ET INTERCONNEXIONS DES TRANSISTORS.

(57) Technique de métallisation par le Cuivre pour les connexions et interconnections des transistors. Procédé de métallisation par le Cuivre caractérisé en ce qu'il consiste en un cycle d'étapes basé sur l'utilisation préférentielle de techniques par voie électrolytique pour déposer différentes couches minces faisant office de barrière de diffusion tel qu'un alliage à base de Rh, sur laquelle est déposé différentes couches de Cu et d'un alliage de Cu: Ga par une méthode auto catalytique et de nettoyage adéquate pour limiter la croissance des grains avant d'électroplaquer sous une cinétique de Tafel le Cu avec un courant périodique renverse dans la structure damascène sur laquelle après un procédé approprié d'abrasion électrochimique permet de retirer seulement le cuivre au-dessus de la damascène, laquelle abrasion planarisé précède un dépôt d'un alliage de Cu: Ga et laquelle couche sera partiellement et sélectivement graviée précédant un recuit pour former une couche supérieure d'oxyde de  $Ga_2O_3$  protégeant le Cu tout en augmentant la résistance à l'electromigration et avant de retirer la couche à base de Rh à la surface du substrat et former ainsi à la surface de l'ensemble de la structure une couche de barrière de diffusion vers les couches diélectriques supérieures à base de Ti par un procédé auto catalytique.



**Description****DOMAINE DE L'INVENTION**

5

La présente invention concerne une innovation de la technologie de la métallisation par le Cuivre qui peut être utilisée pour les interconnections des transistors dans la fabrication des circuits intégrés, l'interconnexion des portes logiques par module et peut être étendue à la production de tout type de dispositifs intégrés tels que les têtes de lecture de dispositifs de stockage de données, 10 de disques durs et optiques, d'écrans à cristaux liquides, de dispositifs d'optique intégré ou d'analyse biologique.

**SUPPORT DE L'INVENTION**

15

La métallisation par le Cuivre utilisée jusqu'à présent est basée sur la constitution d'une microstructure damascène, laquelle est gravée dans un matériau isolant les connections des transistors par niveau de métallisation. La métallisation par le Cuivre requiert l'utilisation de barrière de diffusion du Cuivre dans le silicium et les isolants, laquelle barrière de diffusion est déposée par plusieurs techniques telles que la pulvérisation, le dépôt en phase vapeur. Les matériaux choisis sont 20 le Tantale (Ta), le Nitrure de Titane, le Nitrure de Tungstène ou des alliages de Tantale comme le TaSiN. Sur cette couche mince, une couche catalytique de Cuivre est déposé par plusieurs techniques mais essentiellement basées sur la pulvérisation ou les dépôts en phase vapeur. L'adhésion de ces différentes couches le long des parois verticales de la microstructure damascène devient de plus en plus faible de part la limitation des développement de ces techniques et en raison des besoins en 25 intégration de plus en plus élevés qui exigent de graver de plus en plus fin des structure de type damascène. Ces techniques de l'état de l'art demandent de contrôler certains effets parasites au processus de dépôt par électrolyse du Cuivre dans un bain d'électrolytes : ces effets sont donc des défauts engendrés par le choix des étapes de couches minces. Ces défauts peuvent être une sur-déposition d'un matériau en une zone occasionnant ultérieurement des défauts dans 30 l'électrodéposition du Cuivre. Le Cuivre devenant un métal de choix pour sa conductivité et pour sa plus forte résistance à l'électromigration, les différentes couches minces doivent permettre de préserver à la fois une faible résistivité des zones de conductions et par conséquent garder de façon intrinsèque les paramètres du Cuivre déposé dans une structure damascène et un contrôle fin de la croissance des grains de métal déposé doit opérer. Or les techniques de l'état de l'art occasionnent une 35 hausse de la résistivité des zones de conduction par le choix des matériaux, le choix des techniques de dépôt, les défauts engendrés de ces même techniques et une résistance à l'électromigration du Cuivre qui ne correspond pas aux besoins en relation avec des densités de courant de plus en plus élevés.

La présente invention a pour objet de présenter une technique de métallisation permettant à la

fois de suivre l'évolution de l'intégration et donc de déposer le Cuivre sur des structures damascène de plus en plus étroites tout en offrant des connections cuivrées répondant aux exigences de conductivité et de résistance à l'électromigration .

## 5 DETAIL DE L'INVENTION

La présente invention présente une technique de métallisation par le Cuivre dans une microstructure damascène. L'invention est basée sur le dépôt contrôlé de couches minces par voie électrolytique uniquement.

10 En annexes allant de 1 à 5, une présentation d'une structure damascène remplie par les différents dépôts de couches minces selon le mode opératoire faisant l'objet de la présente invention.

- La figure n°1 présente la structure damascène remplie par les dépôts des couches minces permettant la métallisation au Cuivre à savoir une couche de barrière de diffusion (2), d'une couche de Cuivre (3), d'une couche d'alliage à base de Cuivre (4), d'une couche de Cuivre (5) suivie d'une électrodéposition du Cuivre (6) et (7) complétée par une couche de protection du Cuivre électrodeposité (8).
- La figure n°2 présente la structure damascène remplie après une étape de gravure sélective ou de planarisation par différent types de technique CMP ( traduit de l'anglais polissage mécano-chimique ) du Cuivre électrodeposité en excès.
- La figure n°3 présente la structure damascène remplie après une étape de dépôt sélectif d'un alliage de Cuivre (9) à la surface de la structure damascène remplie par les couches (2), (3), (4), (5), (6), (7).
- La figure n°4 présente la structure damascène remplie après une étape de gravure et de planarisation de la couche faisant office de barrière de diffusion à la surface des couches isolantes sur le plan horizontal (2) et de la gravure sélective partielle de l'alliage de Cuivre (9) formant ainsi une nouvelle couche (10), sur lequel est déposé une couche mince ayant pour objet d'être une nouvelle barrière de diffusion (11) à caractéristiques spécifiques tels que l'adhésion de cette couche à la fois à l'alliage en Cuivre dessous et aux couches à base de Silicium et de Carbone au-dessus et qui possède des propriétés spécifiques en terme de conductivité, de dureté et de stabilité électrochimique.

La technique de métallisation par le Cuivre de la présente invention est basée sur un procédé se composant d'un cycle d'étapes, lequel cycle se définit par :

- Gravure d'une structure damascène simple (1) ou double à la surface d'un substrat,
- Nettoyage à l'intérieur de la structure damascène ainsi formée et préparation des surfaces de parois de la structure damascène,
- Dépôt d'une couche de barrière de diffusion du Cuivre (2) composée d'un matériau de au caractère métallique Me n'ayant pas de solubilité solide et liquide avec le Cuivre ou

d'un alliage binaire ou ternaire entre Me et un métal Me1, Me2 ayant une solubilité ou une solubilité partielle avec Me et Cu par une technique électrochimique dite auto catalytique [I] dans une cellule électrochimique (I) suivi d'un recuit à une température TI suivi d'un nettoyage de la surface de (2) dans et sur la structure damascène,

5

- Dépôt d'une couche de Cuivre (3) d'une épaisseur inférieure à 200 nm sur la couche (2) par une technique électrochimique dite auto catalytique [II] dans une cellule électrochimique (II) suivi d'un recuit à une température comprise entre 200°C et 800°C sous atmosphère d'Hydrogène (H<sub>2</sub>) ou d'Azote (N<sub>2</sub>) ou d'Argon (Ar) pendant un intervalle de temps allant de 1 minute à 240 minutes et d'un nettoyage de la surface de (3) dans et sur la structure damascène,

10

- Dépôt d'une couche (4) d'une épaisseur inférieure à 100 nm comportant un alliage binaire de Cuivre et d'un métal Me3 sur la couche (3) par une technique électrochimique dite auto catalytique [III] dans une cellule électrochimique (II) suivi d'un recuit dans une gamme de température TIII,

15

- Dépôt d'une couche d'une épaisseur inférieure à 200 nm de Cuivre (5) sur la couche (4) par une technique électrochimique dite auto catalytique [II] dans une cellule électrochimique (II) suivi d'un recuit dans une gamme de température TII et d'un nettoyage de la surface (5),

20

- Dépôt d'une couche d'une épaisseur inférieure à 300 nm de Cuivre (6) sur la couche (5) par une technique d'électrodéposition dans une cellule électrochimique (III) de forme compatible avec le bain chimique d'électrolytes de résistivité comparable à celle du substrat en employant deux phases de courant potentiel à savoir que la première phase consiste à une immersion du substrat comportant la structure damascène dans le dit bain d'électrolytes de faible conductivité de la cellule (III) où passe un faible courant compris de densité comprise entre 0,5 mA/cm<sup>2</sup> et 5 mA/cm<sup>2</sup> entre la cathode soit le substrat et l'anode en CuP pendant un temps variant entre 5 secondes et 20 s créant un potentiel à l'équilibre et la seconde phase consiste à modifier l'équilibre électrochimique par l'application d'un courant périodique et renverse pour plaquer le Cu selon une cinétique de Tafel dans une zone de densité de courant variant entre 25 % et 50 % du courant limite de Tafel ce qui modifie le potentiel et laquelle deuxième phase précède un recuit à une température comprise entre 15°C et 105°C pendant un intervalle de temps allant de 30 secondes à 180 secondes et d'un nettoyage de la surface (6),

25

- Dépôt d'une couche de Cuivre (7) complétant la couche (6) par une technique d'électrodéposition dans une cellule électrochimique (III) de forme compatible avec le bain chimique d'électrolytes de résistivité comparable à celle du substrat en employant deux phases de courant potentiel à savoir que la première phase consiste à une immersion du substrat comportant la structure damascène dans le dit bain d'électrolytes de faible conductivité de la cellule (III) où passe un faible courant compris de densité

30

35

comprise entre  $0,5\text{mA/cm}^2$  et  $5\text{ mA/cm}^2$  entre la cathode soit le substrat et l'anode en CuP pendant un temps variant entre 5 s et 20 s créant un potentiel à l'équilibre et la seconde phase consiste à modifier l'équilibre électrochimique par l'application d'un courant périodique et renverse pour plaquer le Cu selon une cinétique de Tafel dans une zone de densité de courant variant entre 25 % et 50 % du courant limite de Tafel ce qui modifie le potentiel et laquelle deuxième phase précède un recuit à une température comprise entre  $250^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'Hydrogène ( $\text{H}_2$ ) ou d'Azote ( $\text{N}_2$ ) ou d'Argon (Ar) pendant un intervalle de temps allant de 1 minute à 240 minutes,

- 5
  - Dépôt d'une couche (8) d'une épaisseur inférieure à 5 nm de protection des couches de Cu (6) et (7) par une technique dite de substitution par voie électrolytique suivi d'un recuit à température comprise entre  $15^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  pendant un intervalle de temps allant de 30 secondes à 180 secondes ,
  - Abrasion et planarisation du sommet des couches électrodepositées (6), (7) et de la couche (8) de protection par un procédé de polissage mécano-chimique de sélectivité élevée par rapport à la couche (2) et ne comportant pas de phase d'hydrosol dans la solution chimique dispersée sur un tissu adéquate précédent un nettoyage et une préparation de surface des couches (6), (7),
- 10
  - Dépôt d'une couche (9) d'une épaisseur inférieure à 200 nm d'un alliage d'un alliage de Cuivre et d'un métal Me3 sur les couches (6), (7) par une technique électrochimique dite auto catalytique [III] dans une cellule électrochimique (II) suivi d'un recuit à une température TIII,
  - Gravure partielle sur une épaisseur inférieure à 100 nm par voie électrolytique de sélectivité élevée par rapport à (2) de la surface de la couche (9) pour former une nouvelle couche (10) ) suivi d'un recuit à une température comprise entre  $200^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'Hydrogène ( $\text{H}_2$ ) ou d'Azote ( $\text{N}_2$ ) ou d'Argon (Ar) ou d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) ou sous vide pendant un intervalle de temps allant de 1 minute à 240 minutes,
  - Gravure sèche ou humide de sélectivité élevée par rapport à (10) de la couche (2) déposé sur le plan horizontal et précédent un nettoyage et une préparation de surface de la couche (10),
  - Dépôt d'une couche (11) d'une épaisseur inférieure à 10 nm de barrière de diffusion du Cuivre composée d'un matériau au caractère métallique Me4 n'ayant pas de solubilité solide et liquide avec le Cuivre choisi parmi le Thallium (Tl), le Manganèse (Mn) ou d'un alliage binaire ou ternaire avec un ou des métaux Me1 et Me2 ayant une solubilité partielle le Cu par une technique électrochimique dite auto catalytique [IV] dans une cellule électrochimique (IV) suivi d'un recuit à une température comprise entre  $200^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'Hydrogène ( $\text{H}_2$ ) ou d'Azote ( $\text{N}_2$ ) ou d'Argon (Ar) ou d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) ou sous vide pendant un intervalle de temps allant de 1 minute à 240

minutes et d'un nettoyage de la surface de (11).

Le procédé, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer une couche mince d'une épaisseur inférieure à 30 nm (nanomètre) d'un métal tel que le Technétium (Tc) par une technique de 5 pulvérisation ou de dépôt physique ou chimique en phase vapeur pour former la couche (2).

Le procédé, caractérisé en ce qu'il consiste préférentiellement à déposer une couche mince (2) d'une épaisseur inférieure à 25 nm d'un métal Me lequel Me peut être choisi parmi 10 le Rhodium (Rh), le Ruthénium (Ru), le Rhénium (Re), l'Osmium (Os) par une technique électrochimique dite auto catalytique [I] dans une cellule électrochimique (I) ou d'un alliage binaire ou ternaire d'une épaisseur inférieure à 25 nm comportant Me et un métal Me1 choisi 15 parmi le Sélénium (Se), le Scandium (Sc), le Silicium (Si), l'Etain (Sn), le Terbium (Tb), le Tellurium (Te) le Titane (Ti), l'Yttrium (Y), le Zirconium (Zr) et un métal Me2 choisi parmi l'Azote (N), le Rhodium (Rh), le Ruthénium (Ru), le Rhénium (Re), l'Osmium (Os), le Tungstène (W).

Procédé caractérisé en ce qu'il consiste à une codéposition pour former la couche (4) comportant un alliage de Cu et d'un métal Me3 lequel peut être choisi parmi le Gallium (Ga), le Cadmium (Cd), le Rubidium (Rb), le Zirconium (Zr), l'Europium (Eu), le 20 Néodymium (Nd), le Holmium (Ho) mais préférentiellement le Ga par un procédé électrochimique dans un bain d'électrolytes dans un but de former une couche de Cu : Ga en sous-potentiel avec une solubilité du Ga dans Cu inférieure à 10%.

Procédé caractérisé en ce qu'un nettoyage de la surface (5) et de la surface (6) 25 consiste à une dispersion d'une solution aqueuse laquelle solution aqueuse est une combinaison d'un acide hydroxyle poly carboxylique tel que l'acide citrique, l'acide gluconique, l'acide mésoxalique et d'une substance organique sulfurée et azotée telle que le Sulfazole ou le Sulfathiazole et d'une substance de forte mouillabilité  $\gamma$  telle que le Diisopropyle ether ou le Diisopropylamine à une température supérieure à 30°C suivi d'un rinçage avec de l'eau dé-ionisée et un composé tel que le AMPSO (3-[(1,1-diméthyle-2-hydroxyéthyle)amino]2-hydroxypropanesulfonique acide) ou le AMP (2-amino-2-méthyle-1-propanol) et le Mannitol et l'acide 2,3 Pyrazine bi carboxylique à une température supérieure 30 à 30°C suivi d'un séchage selon la technique présentée dans les brevets référencés FR9916085 et FR9916095 du même auteur.

35

Procédé caractérisé en ce que la technique dite de substitution par voie électrolytique sur la surface (7) pour former une couche (8) consiste à une dispersion d'une solution aqueuse laquelle solution aqueuse est une combinaison d'un agent anti-corrosion tel que le 1- (p-tolyl) -4-méthylimidazole et de sels solubles dans l'eau dé-ionisée tels que le

tétrachlorure de platine ( $PtCl_4$ ), le chlorure de palladium ( $PdCl_2$ ) et d'une substance organique à chaîne aliphatique de viscosité élevée par rapport à sa température de grande solubilité telle que la Glycine éthyle ester, la Galéchine, la Valine et d'un agent anti oxydation tel que l'hydroquinone, l'hydrazine, sulfate de sodium et d'un agent chélateur tel que l'éther couronne (18ec6) à une température supérieure à 30°C suivi d'un séchage selon la technique présentée dans les brevets référencés FR9916085 et FR9916095 du même auteur

5 précédent une dispersion d'une seconde solution aqueuse laquelle solution aqueuse est une combinaison d'un agent anti-corrosion tel que le 1- (p-tolyl) -4-méthylimidazole, d'un acide poly carboxylique tel que l'acide citrique, l'acide gluconique, l'acide mésoxalique et d'une

10 substance organique sulfurée et azotée telle que le Sulfazole ou le Sulfathiazole et d'une substance de forte mouillabilité  $\gamma$  telle que le Diisopropyle ether ou le Diisopropylamine et de sels soluble dans l'eau dé-ionisée tels que le phosphate de manganèse ammonium ( $NH_4MnPO_4$ ), le iodate de calcium ( $Ca(IO_3)_2$ ), l'iodure de Zinc ( $ZnI_2$ ) et le sulfate de calcium ( $CaSO_4$ ) à une température supérieure à 30°C suivi d'un séchage selon la technique présentée

15 dans les brevets référencés FR9916085 et FR9916095 du même auteur.

Un exemple d'application de ce procédé de métallisation par le Cuivre est donné en annexe (5/5) pour métalliser les connexions et les interconnections de transistors dans la fabrication

20 de circuits intégrés.

La présente invention propose donc une technique par étapes successives basée sur l'utilisation de traitement par voie humide alors que l'état de l'art propose des techniques différentes de dépôt de couches minces ayant des interactions néfastes à l'étape ultérieure. Par ailleurs les

25 procédés mis en jeu dans cette invention comme les procédés de dépôt auto catalytique des couches de Rh, de Cu et d'alliage de Cu :Ga et de Tl et le procédé d'électroplaquage du cuivre dans une cellule électrochimique spécifique au bain d'électrolytes et aux caractéristiques de variation d'un courant périodique et renverse passant entre la cathode et l'anode immergée sont l'objet d'autres brevets du même auteur. Cette invention permet de métalliser les connexions entre transistors par le cuivre

30 quelque soit le niveau de finesse de gravure c'est à dire que la densité de courant de plus en plus élevée qui passe dans les connexions des circuits intégrés et la réduction des dimensions des structures et donc de la damascène demandent aux technologues de proposer des solutions qui augmentent l'énergie d'activation à l'électromigration du Cu, de se rapprocher des paramètres intrinsèques du Cu. Or la présente invention propose des solutions pour y parvenir quelque soit la finesse de gravure car la

35 technique de l'invention est basée sur l'utilisation sur le même équipement d'élaboration de différents bains d'électrolytes de telle façon que les tranches de silicium ne sortent pas avec des couches de cuivre contaminante, que les grains de Cu déposé sont contrôlés puisque le dépôt se fait par étapes entre lesquelles s'intercalent à la fois des recuits à basse température et des nettoyages qui ont une action gravant les grains de Cu qui croissent à la température ambiante et comme les tranches passent

toujours dans un bain d'électrolytes ceci permet de modifier la structure et la finesse des grains de Cu. Par ailleurs les dépôts auto catalytiques se font en milieu basique alors que l'électroplaquage se fait en milieu très acide. Un autre avantage de la présente invention est la définition de nouvelles couches minces servant de barrière de diffusion alors que l'état de l'art ne propose que du Ta ou du TiN, lesquels sont déposés par en phase vapeur ce qui augmente les coûts et ne résout pas le problème de forte résistivité des couches de barrière de diffusion. Or le Rh ou le Ru sont des matériaux dont il est possible de déposer par un procédé auto catalytique et donc d'avoir des grains de Rh ou de Ru nettement plus fins et contrôlés que par PVD (de l'anglais physical vapor deposition) ou CVD (de l'anglais chemical vapor deposition) ou ALCVD (de l'anglais atomic layer chemical vapor deposition). Par ailleurs le degré d'uniformité des couches déposées selon le procédé de dépôt auto catalytique de l'invention est maîtrisé et par conséquent la couverture des parois verticales de la structure damascène est assurée par le processus même de dépôt auto catalytique. Comme l'invention propose toujours un procédé électrochimique, les dépôts d'ensemencement précédant l'électroplaquage du Cu se font par une technique auto catalytique ce qui a l'avantage du faible coût, de l'intégrer facilement sur une machine comportant différentes cellules ou bain électrochimiques et par ailleurs de contrôler les grains de cuivre, l'uniformité, l'oxydation, la croissance des grains, la symétrie de dépôt entre les quatre parois verticales de la damascène, d'éviter par conséquent le phénomène de corrosion d'Ostwald et donc un électroplaquage ne créant pas de défauts tels que des zones de vide comme il est souvent observé sur des damascènes de largeur inférieures à 100 nm soit une finesse de gravure des transistors de 0,1 µm. L'alliage de Cu :Ga rendu possible par l'utilisation uniquement de procédés électrochimiques auto catalytiques permet d'augmenter l'énergie d'activation de l'électromigration pour atteindre 2,1 eV sans que la résistivité n'augmente pas de plus de 5% et le Gallium reste un métal plus facile à déposer y compris en sous potentiel du fait de ses propriétés et forme un oxyde stable  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  protégeant le Cu en surface et offre la possibilité d'utiliser directement cette couche d'oxyde comme couche d'adhésion après une préparation de surface adéquate pour déposer ultérieurement des verres fluorés (SiOF) ou des gels (Nanogel, Xerogel) servant d'isolant entre les zones de connexions. La présente invention propose aussi des dépôts successifs et intermittents de Cu pour augmenter la densité de Cu et donc réduire la taille des grains, augmenter la nucléation, de contrôler les impuretés déposées avec le Cu et donc de les graver et de laminer par couche nucléophiles les impuretés telles que le soufre, l'oxygène de telle façon à ce que le métal ainsi formé ait une résistance à l'électromigration augmentée sensiblement et une résistivité inférieure à  $1,9 \mu\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ . L'invention propose l'utilisation de couches protectrices du Cu avant les étapes de planarisation ou de gravure sélective de façon à protéger le cuivre et éviter la corrosion. La présente invention propose une technique à faible coût d'exploitation et permettant de maîtriser les processus d'intégration en fonction de l'évolution des finesse de gravure selon la loi de Moore.

## REVENDICATIONS

1 - Procédé caractérisé en ce qu'il consiste en un cycle d'étapes de métallisation par le Cuivre pour les connections et interconnections de transistors et pour les connections de dispositifs électroniques intégrés par module, lequel cycle se définit par :

- Gravure d'une structure damascène simple (1) ou double à la surface d'un substrat,
- Nettoyage de la structure ainsi formée et préparation des surfaces de parois de la structure damascène,
- Dépôt d'une couche de barrière de diffusion du Cuivre (2) composée d'un matériau de au caractère métallique Me n'ayant pas de solubilité solide et liquide avec le Cuivre ou d'un alliage binaire ou ternaire entre Me et un métal Me<sub>1</sub>, Me<sub>2</sub> ayant une solubilité ou une solubilité partielle avec Me et Cu par une technique électrochimique dite auto catalytique [I] dans une cellule électrochimique (I) suivi d'un recuit à une température T<sub>I</sub> et d'un nettoyage de la surface de (2) dans et sur la structure damascène,
- Dépôt d'une couche de Cuivre (3) d'une épaisseur inférieure à 200 nm sur la couche (2) par une technique électrochimique dite auto catalytique [II] dans une cellule électrochimique (II) suivi d'un recuit à une température comprise entre 200°C et 800°C sous atmosphère d'Hydrogène (H<sub>2</sub>) ou d'Azote (N<sub>2</sub>) ou d'Argon (Ar) pendant un intervalle de temps allant de 1 minute à 240 minutes et d'un nettoyage de la surface de (3) dans et sur la structure damascène ,
- Dépôt d'une couche (4) d'une épaisseur inférieure à 100 nm comportant un alliage binaire de Cuivre et d'un métal Me<sub>3</sub> sur la couche (3) par une technique électrochimique dite auto catalytique [III] dans une cellule électrochimique (II) suivi d'un recuit dans une gamme de température T<sub>III</sub>,
- Dépôt d'une couche d'une épaisseur inférieure à 200 nm de Cuivre (5) sur la couche (4) par une technique électrochimique dite auto catalytique [II] dans une cellule électrochimique (II) suivi d'un recuit dans une gamme de température T<sub>II</sub> et d'un nettoyage de la surface (5),
- Dépôt d'une couche d'une épaisseur inférieure à 300 nm de Cuivre (6) sur la couche (5) par une technique d'électrodéposition dans une cellule électrochimique (III) de forme compatible avec le bain chimique d'électrolytes de résistivité comparable à celle du substrat en employant deux phases de courant potentiel à savoir que la première phase consiste à une immersion du substrat comportant la structure damascène dans le dit bain d'électrolytes de faible conductivité de la cellule (III) où passe un faible courant de densité comprise entre 0,5 mA/cm<sup>2</sup> et 5 mA/cm<sup>2</sup> entre la cathode soit le substrat et l'anode en CuP pendant un temps variant entre 5 s et 20 s créant un potentiel à l'équilibre et la seconde phase consiste à modifier l'équilibre électrochimique par l'application d'un courant périodique et renverse pour plaquer le Cu selon une cinétique de Tafel dans une zone de densité de courant variant entre 25 % et 50 % du courant limite de Tafel ce qui modifie le potentiel, laquelle deuxième

phase précède un recuit à une température comprise entre 15°C et 105°C pendant un intervalle de temps allant de 30 secondes à 180 secondes et d'un nettoyage de la surface (6),

- Dépôt d'une couche de Cuivre (7) complétant la couche (6) par une technique d'électrodéposition dans une cellule électrochimique (III) de forme compatible avec le bain chimique d'électrolytes de résistivité comparable à celle du substrat en employant deux phases de courant potentiel à savoir que la première phase consiste à une immersion du substrat comportant la structure damascène dans le dit bain d'électrolytes de faible conductivité de la cellule (III) où passe un faible courant de densité comprise entre 0,5 mA/cm<sup>2</sup> et 5 mA/cm<sup>2</sup> entre la cathode soit le substrat et l'anode en CuP pendant un temps variant entre 5 secondes et 20 secondes créant un potentiel à l'équilibre et la seconde phase consiste à modifier l'équilibre électrochimique par l'application d'un courant périodique et renverse pour plaquer le Cu selon une cinétique de Tafel dans une zone de densité de courant variant entre 25 % et 50 % du courant limite de Tafel ce qui modifie le potentiel, laquelle deuxième phase précède un recuit à une température comprise entre 250°C et 600°C sous atmosphère d'Hydrogène (H<sub>2</sub>) ou d'Azote (N<sub>2</sub>) ou d'Argon (Ar) pendant un intervalle de temps allant de 1 minute à 240 minutes,
- Dépôt d'une couche (8) d'une épaisseur inférieure à 5 nm de protection des couches de Cu (6) et (7) par une technique dite de substitution par voie électrolytique suivi d'un recuit à température comprise entre 15°C et 100°C pendant un intervalle de temps allant de 30 secondes à 180 secondes ,
- Abrasion et planarisation du sommet des couches électrodéposées (6), (7) et de la couche (8) de protection par un procédé de polissage mécano-chimique de sélectivité élevée par rapport à la couche (2) et ne comportant pas de phase d'hydrosol dans la solution chimique dispersée sur un tissu adéquate précédent un nettoyage et une préparation de surface des couches (6), (7),
- Dépôt d'une couche (9) d'une épaisseur inférieure à 200 nm d'un alliage d'un alliage de Cuivre et d'un métal Me3 sur les couches (6), (7) par une technique électrochimique dite auto catalytique [III] dans une cellule électrochimique (II) suivi d'un recuit à une température TIII,
- Gravure partielle sur une épaisseur inférieure à 100 nm par voie électrolytique de sélectivité élevée par rapport à (2) de la surface de la couche (9) pour former une nouvelle couche (10) suivi d'un recuit à une température comprise entre 200°C et 500°C sous atmosphère d'Hydrogène (H<sub>2</sub>) ou d'Azote (N<sub>2</sub>) ou d'Argon (Ar) ou d'oxygène (O<sub>2</sub>) ou sous vide pendant un intervalle de temps allant de 1 minute à 240 minutes,
- Gravure sèche ou humide de sélectivité élevée par rapport à (10) de la couche (2) déposé sur le plan horizontal et précédent un nettoyage et une préparation de surface de la couche (10),

10

Dépôt d'une couche (11) d'une épaisseur inférieure à 10 nm de barrière de diffusion du Cuivre composée d'un matériau au caractère métallique Me4 n'ayant pas de solubilité solide et liquide avec le Cuivre choisi parmi le Thallium (Tl), le Manganèse (Mn) ou d'un alliage binaire ou ternaire avec un ou des métaux Me1 et Me2 ayant une solubilité partielle le Cu par une technique électrochimique dite auto catalytique [IV] dans une cellule électrochimique (IV) suivi d'un recuit à une température comprise entre 200°C et 800°C sous atmosphère d'Hydrogène (H<sub>2</sub>) ou d'Azote (N<sub>2</sub>) ou d'Argon (Ar) ou d'oxygène (O<sub>2</sub>) ou sous vide pendant un intervalle de temps allant de 1 minute à 240 minutes et d'un nettoyage de la surface de (11).

10

2 - Procédé selon la revendication n°1 caractérisé en ce qu'il consiste à déposer une couche mince d'une épaisseur inférieure à 30 nm (nanomètre) d'un métal tel que le Technétium (Tc) par une technique de pulvérisation ou de dépôt physique ou chimique en phase vapeur pour former la couche (2).

15

3 - Procédé selon la revendication n°1 caractérisé en ce qu'il consiste préférentiellement à déposer une couche mince (2) d'une épaisseur inférieure à 25 nm d'un métal Me lequel Me peut être choisi parmi le Rhodium (Rh), le Ruthénium (Ru), le Rhénium (Re), l'Osmium (Os) par une technique électrochimique dite auto catalytique [I] dans une cellule électrochimique (I) ou d'un alliage binaire ou ternaire d'une épaisseur inférieure à 25 nm comportant Me et un métal Me1 choisi parmi le Séléniium (Se), le Scandium (Sc), le Silicium (Si), l'Etain (Sn), le Terbium (Tb), le Tellurium (Te) le Titane (Ti), l'Yttrium (Y), le Zirconium (Zr) et un métal Me2 choisi parmi l'Azote (N), le Rhodium (Rh), le Ruthénium (Ru), le Rhénium (Re), l'Osmium (Os), le Tungstène (W).

25

4 - Procédé selon la revendication n°1 caractérisé en ce qu'il consiste à une codéposition pour former la couche (4) comportant un alliage de Cu et d'un métal Me3 lequel peut être choisi parmi le Gallium (Ga), le Cadmium (Cd), le Rubidium (Rb), le Zirconium (Zr), l'Europium (Eu), le Néodimium (Nd), le Holmium (Ho) mais préférentiellement le Ga par un procédé électrochimique dans un bain d'électrolytes dans un but de former une couche de Cu : Ga en sous-potentiel avec une solubilité du Ga dans Cu inférieure à 10%.

30

5 - Procédé selon la revendication n°1 caractérisé en ce qu'un nettoyage de la surface (5) et de la surface (6) consiste à une dispersion d'une solution aqueuse laquelle solution aqueuse est une combinaison d'un acide hydroxyle poly carboxylique tel que l'acide citrique, l'acide gluconique, l'acide mésoxalique et d'une substance organique sulfurée et azotée telle que le Sulfazole ou le Sulfathiazole et d'une substance de forte mouillabilité γ telle que le Diisopropyle ether ou le Diisopropylamine à une température supérieure à 30°C suivi d'un rinçage avec de l'eau dé-ionisée et un composé tel que le AMPSO ( 3-[(1,1-

11  
diméthyle-2-hydroxyéthyle)amino]2- hydroxypropanesulfonique acide) ou le AMP (2-amino-2-méthyle-1-propanol) et le Mannitol et l'acide 2,3 Pyrazine bi carboxylique à une température supérieure à 30°C suivi d'un séchage .

5 6 - Procédé selon la revendication n°1 caractérisé en ce que la technique dite de substitution par voie électrolytique sur la surface (7) pour former une couche (8) consiste à une dispersion d'une solution aqueuse laquelle solution aqueuse est une combinaison d'un agent anti-corrosion tel que le 1- (p-tolyl) -4-méthylimidazole et de sels solubles dans l'eau dé-ionisée tels que le tétrachlorure de platine ( $PtCl_4$ ), le chlorure de palladium ( $PdCl_2$ ) et d'une substance organique à chaîne aliphatique de viscosité élevée par rapport à sa température de grande solubilité telle que la Glycine éthyle ester, la Galégine, la Valine et d'un agent anti oxydation tel que l'hydroquinone, l'hydrazine, sulfate de sodium et d'un agent chélateur tel que l'éther couronne (18ec6) à une température supérieure à 30°C suivi d'un séchage précédant une dispersion d'une seconde solution aqueuse laquelle solution aqueuse est une combinaison d'un agent anti-corrosion tel que le 1- (p-tolyl) -4-méthylimidazole, d'un acide poly carboxylique tel que l'acide citrique, l'acide gluconique, l'acide mésoxalique et d'une substance organique sulfurée et azotée telle que le Sulfazole ou le Sulfathiazole et d'une substance de forte mouillabilité γ telle que le Diisopropyle ether ou le Diisopropylamine et de sels soluble dans l'eau dé-ionisée tels que le phosphate de manganèse ammonium ( $NH_4MnPO_4$ ), le iodate de calcium ( $Ca(IO_3)_2$ ), l'iodure de Zinc ( $ZnI_2$ ) et le sulfate de calcium ( $CaSO_4$ ) à une température supérieure à 30°C suivi d'un séchage .

10

15

20

25

30

35

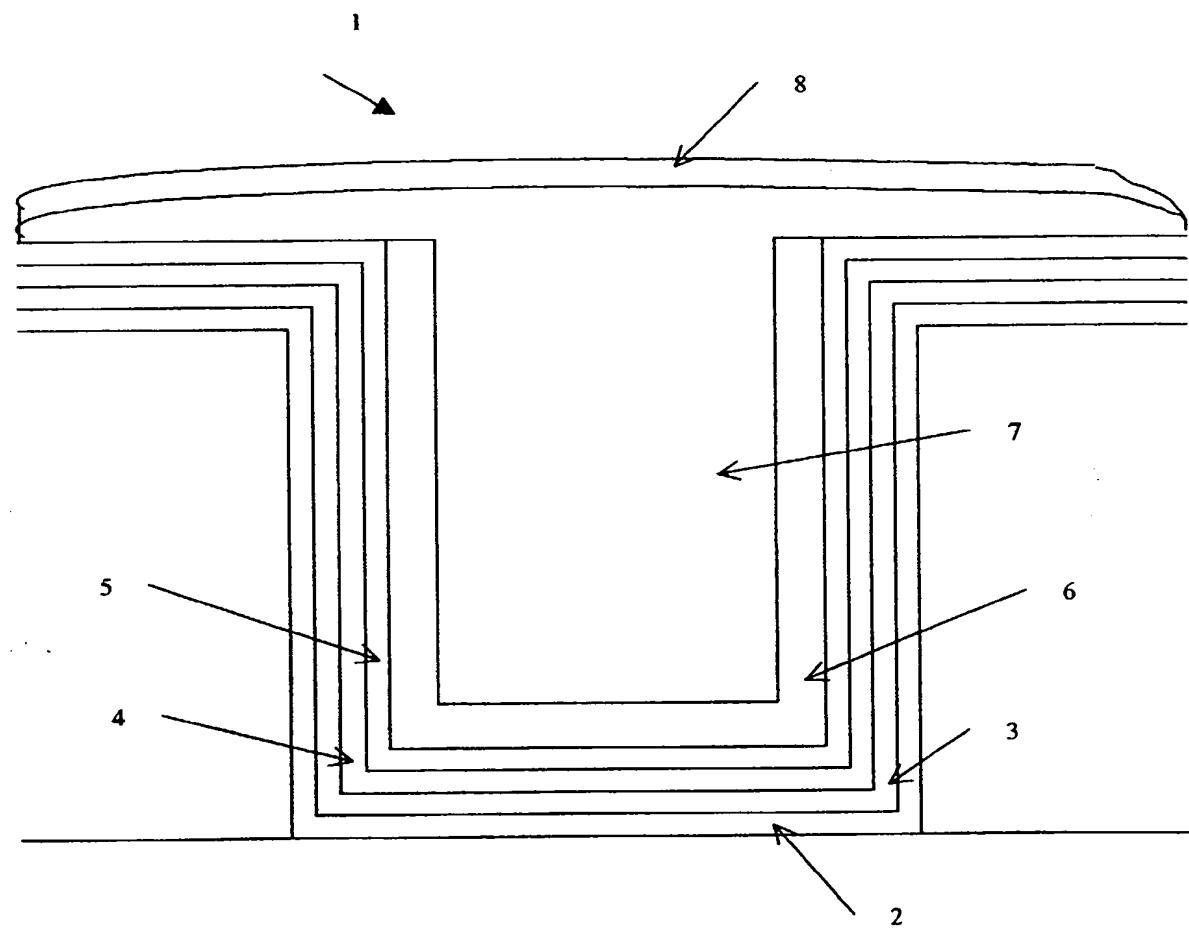


Figure n° 1

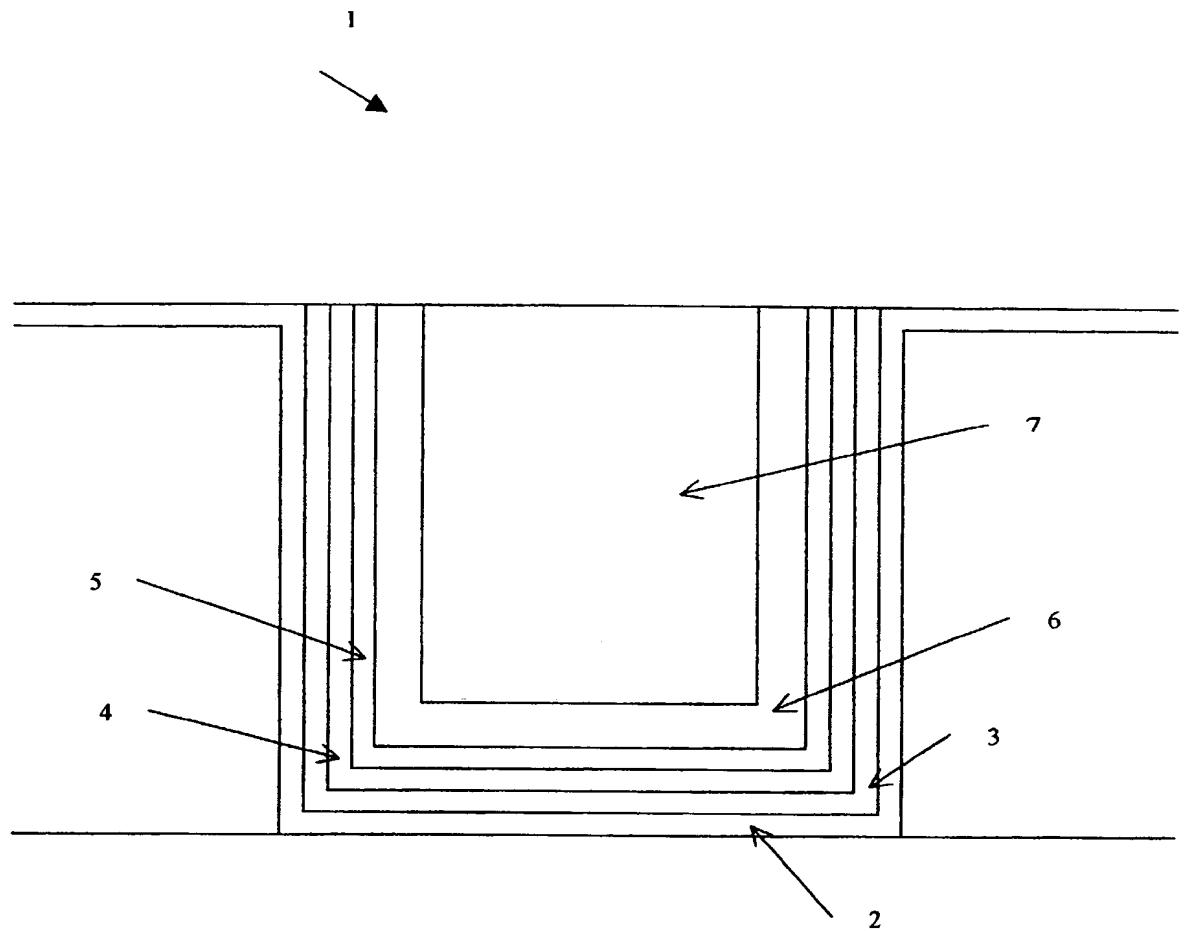


Figure n° 2

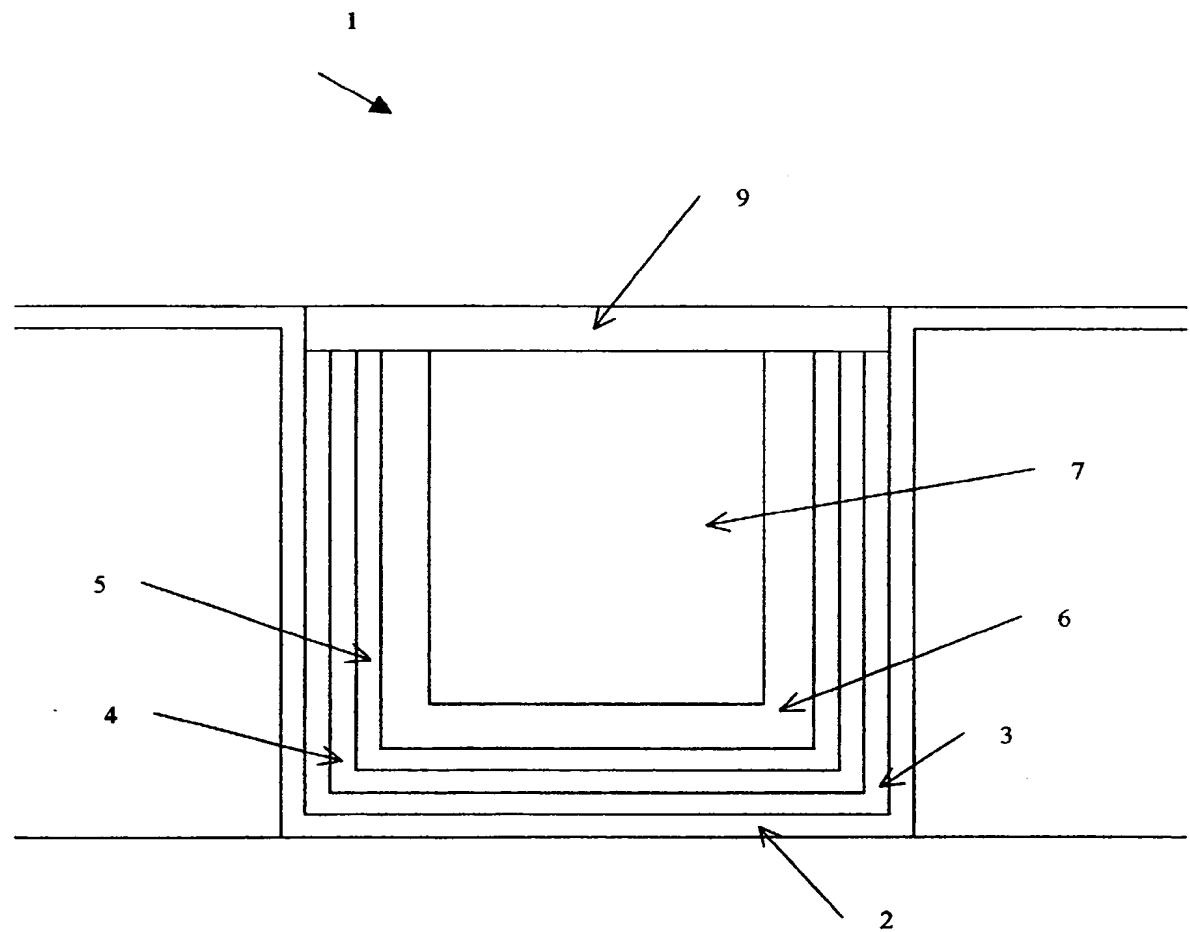


Figure n° 3

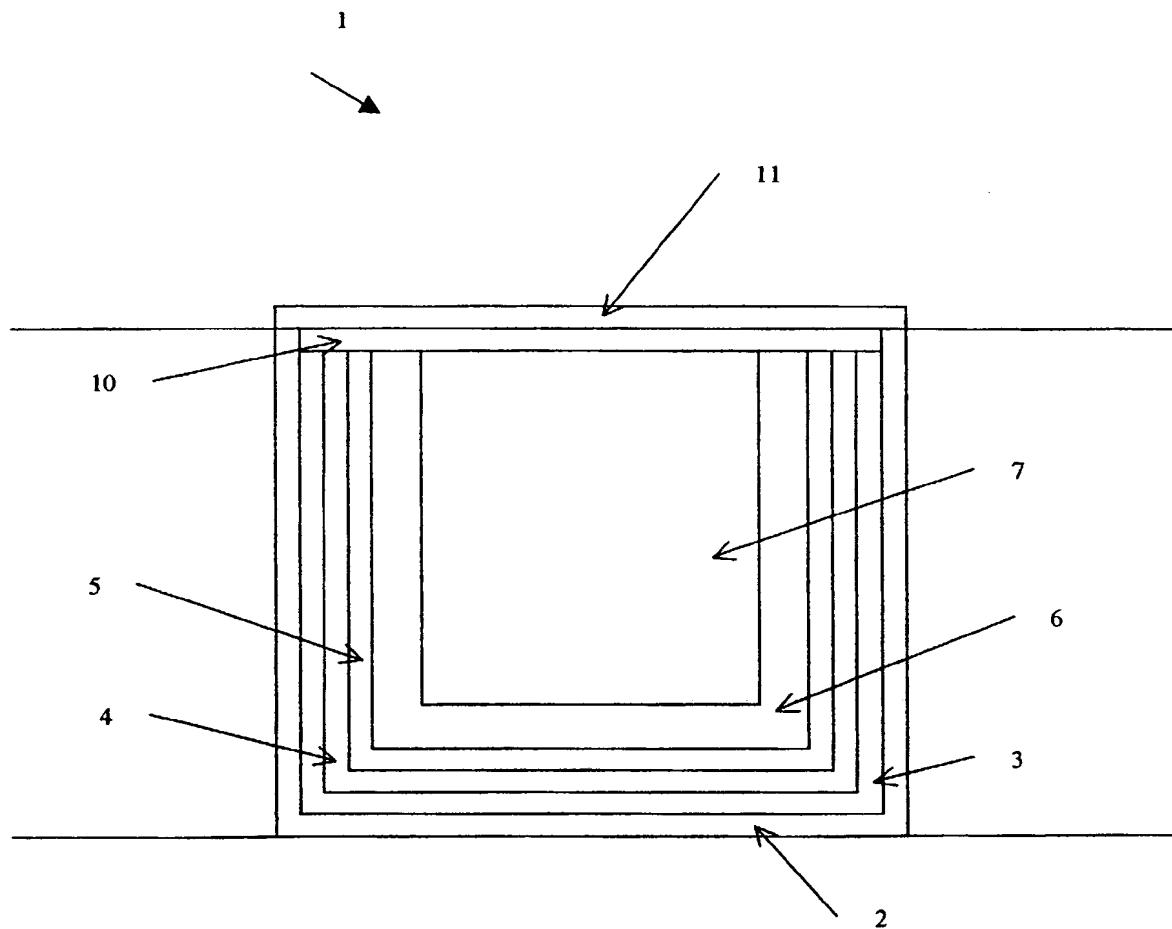


Figure n° 4

Couche mince	Matériaux et épaisseur donnée en nanomètre de couche caractérisée
1	Gravure d'une structure Damascène dans un matériau poreux type Xerogel
2	Rh de 10 nm
3	Cu de 200 nm
4	Cu:Ga de 100 nm
5	Cu de 195 nm et CuS de 5 nm
6	Cu de 300 nm
7	Cu damascène
8	Cu:NH oligomère + Pd:Zn 5 nm
9	Cu:Ga de 200 nm
10	Cu:Ga 100 nm + NH oligomère de 5nm
11	Tl de 5 nm

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**